

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-296679

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

51)Int.Cl.

A61L 27/00

A61K 6/06

A61L 25/00

21)Application number : 05-084970

(71)Applicant : NITTA GELATIN INC

22)Date of filing : 12.04.1993

(72)Inventor : NAMIKAWA KAZUHIKO

SUGIHARA TOMIHITO

BANDAI YOSHINOBU

NAGATOMI KOJI

INOUE HIROSHI

ETO TAKANORI

AZEZAKI YASUO

## 54) CEMENT MATERIAL FOR MEDICAL AND DENTAL PURPOSES

57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the cement material for medical and dental purposes which has excellent operability, is easily adaptable to the inside surface shape of a restoration part, has further good bioaffinity and is replaceable with biotissues.

**CONSTITUTION:** This cement material for medical and dental purposes consists of a powder component and a liquid component. The material contains a calcium phosphate compd. having at least chemical activity as the powder component, contains at least water as the liquid component and consists of gelatin and acid as essential components.

## LEGAL STATUS

Date of request for examination] 25.06.1993

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number] 2544075

Date of registration] 25.07.1996

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's

R3

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-296679

(43)公開日 平成 6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 L 27/00	J	7252-4C		
A 6 1 K 6/06	A	7019-4C		
A 6 1 L 25/00	A	7252-4C		

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-84970

(22)出願日 平成 5年(1993) 4月12日

特許法第30条第 1 項適用申請有り 平成 5年 3月 7日、  
日本補綴歯科学会関西支部主催の「平成 4 年度日本補綴  
歯科学会関西支部総会並びに学術大会」において文書を  
もって発表

(71)出願人 000190943

新田ゼラチン株式会社  
大阪府大阪市中央区本町 1 丁目 8 番12号

(72)発明者 南川 和彦

大阪府八尾市二俣 2 丁目22番地 新田ゼラ  
チン株式会社大阪工場内

(72)発明者 杉原 富人

大阪府八尾市二俣 2 丁目22番地 新田ゼラ  
チン株式会社大阪工場内

(72)発明者 萬代 佳宣

大阪府八尾市二俣 2 丁目22番地 新田ゼラ  
チン株式会社大阪工場内

(74)代理人 弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 医科歯科用セメント材料

(57)【要約】

【目的】 操作性に優れて修復部位の内面形状に適合し  
やすく、さらに、生体親和性が良く、生体組織と置きか  
わることのできる医科歯科用セメント材料を提供する。

【構成】 粉成分と液成分とからなる医科歯科用セメン  
ト材料であって、前記粉成分として少なくとも化学活性  
を有するリン酸カルシウム化合物を含み、前記液成分と  
して少なくとも水を含み、ゼラチンおよび酸を必須成分  
とすることを特徴とする医科歯科用セメント材料。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 粉成分と液成分とからなる医科歯科用セメント材料であって、前記粉成分として少なくとも化学活性を有するリン酸カルシウム化合物を含み、前記液成分として少なくとも水を含み、ゼラチンおよび酸を必須成分とすることを特徴とする医科歯科用セメント材料。

**【請求項2】** 酸がクエン酸回路で合成される酸および／またはグルタミン酸、アスパラギン酸およびそれらの重合体である請求項1記載の医科歯科用セメント材料。

**【請求項3】** ゼラチンがパイロジェンフリーゼラチンである請求項1または2記載の医科歯科用セメント材料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** この発明は、骨欠損部や骨空隙部の修復、および覆髄や根管充填に用いる医科歯科用セメント材料に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来、抜歯等により生じた骨欠損部や骨空隙部の修復用の充填材として、ハイドロキシアパタイトあるいはその前駆体のβ-リン酸三カルシウムの顆粒、ブロック体等が用いられている。ハイドロキシアパタイトやβ-リン酸三カルシウムは、生体に対して無害ではあるが、長時間体内にあっても硬組織との一体化はできず、硬組織と表面上で接着されているにすぎない。

**【0003】** これらは、充填する際には、顆粒はスラリー状にして使用するが、充填部位から漏出しやすく、作業性が悪い。一方、ブロック体は充填部位の形状に合わせて加工する必要があり、複雑な部位の場合には、適合させることが難しい。また、これらの充填材は物理的刺激による繊維組織による被包化や、当該材が塩基性であるため、埋入周囲組織の出血のため軟組織には使用できない。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** したがって、この発明は、操作性に優れて修復部位の内面形状に適合しやすく、さらに、生体親和性が良く、生体組織と置きかわることのできる医科歯科用セメント材料を提供することを課題とする。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 上記課題を解決するため、この発明にかかる医科歯科用セメント材料は、粉成分と液成分とからなる医科歯科用セメント材料であって、前記粉成分として少なくとも化学活性を有するリン酸カルシウム化合物を含み、前記液成分として少なくとも水を含み、ゼラチンおよび酸を必須成分とすることを特徴とする。

**【0006】** この発明に粉成分として用いられる化学活性を有するリン酸カルシウム化合物としては、α-リン酸三カルシウム（以下、α-TCPと記す）、リン酸四

カルシウム（以下、4CPと記す）、リン酸八カルシウム（以下、OCPと記す）等が挙げられる。これらは、たとえば、生体内や口腔内において、生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト（以下、HApと記す）へ徐々に転化し、生体硬組織と一体化し得るものである。上記化学活性を有するリン酸カルシウム化合物は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

**【0007】** この発明において、ゼラチンを必須成分とすることにより、硬化後のセメント材の強度を高めることができる。また、ゼラチンのカルボキシル基がOCPまたはアパタイトの水酸基やリン酸基と一部置換して炭酸アパタイト（以下、CO<sub>3</sub>-Apと記す）が生成する。CO<sub>3</sub>-Apは、生体組織と完全に置きかわることができる。

**【0008】** この発明に用いられるゼラチンとしては、局方ゼラチン、水溶性ゼラチン（「ゼラチン21」新田ゼラチン社製）等が挙げられるが、パイロジェンフリーゼラチンが特に好ましい。パイロジェンフリーゼラチンは、生体への為害性が少ないからである。ここで、パイロジェンフリーゼラチンとは、細菌の内毒素（高分子リポポリサッカライド）等の発熱物質を除去したゼラチンである。パイロジェンフリーゼラチンは、たとえば、ゼラチンの原料であるオseinまたは獣皮をアルカリ処理してパイロジェンフリー水で洗浄した後、ゼラチンを抽出する方法（米国特許第4374063号参照）、ゼラチンを加水分解した後、限外濾過膜を透過させてパイロジェンを濾別除去する方法（特開昭56-68607号公報参照）等によって得ることができる。

**【0009】** この発明において、酸の役割は以下の通りである。無機酸および酢酸は、生体硬組織と類似の硬化体の生成を促進する。有機酸は、セメント材料の硬化を促進し、硬化物の高度を高める。また、カルボン酸の場合には、ゼラチンと同様、カルボン酸のカルシウム塩またはCaCO<sub>3</sub>とHAp、OCPとが二次反応してCO<sub>3</sub>-Apを生成する。

**【0010】** この発明に用いられる酸としては、特に限定はされず、カルボキシル基を有する有機酸特にキレート力のあるジまたはトリカルボン酸等が挙げられるが、生体内のクエン酸回路で合成される有機酸が特に好ましい。クエン酸回路で合成される有機酸は、生体への為害性が少ないからである。具体的には、クエン酸、イソクエン酸、オキソグルタル酸、スクシニルCo-A、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、オキサロ酢酸等が挙げられる。また、アミノ酸およびポリアミノ酸も生体為害性がなく、具体的には、アスパラギン酸、グルタミン酸等およびそれらの重合体、共重合体が挙げられる。上記酸は、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

**【0011】** 上述のゼラチンは、微粉化することによって、粉成分としての化学活性を有するリン酸カルシウム化合物に粉成分として添加してもよく、液成分に溶解さ

せて使用してもよい。酸もまた同様である。この発明では、生体組織と完全に置きかわることのできる $\text{CO}_3\text{-Ap}$ の生成が重要な効果を与える。化学活性を有するリン酸カルシウム化合物は、転化して、 $\text{OCP}$ 、 $\text{HAp}$ 、 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ 等を生成するが、これらの生成物中の $\text{CO}_3\text{-Ap}$ の割合は、種結晶になる程度（数%）以上が好ましい。そのためには、カルボキシル基を供給するゼラチンと化学活性を有するリン酸カルシウム化合物との割合は、 $0.0025:1 \sim 0.01:1$ が好ましい。なお、カルボン酸を使用する時は、ゼラチン量を加減できる。

【0012】この発明の医科歯科用セメント材料は、上記粉成分と液成分を練和し、パテ状として使用される。この発明のセメント材料は、練和後1～5分でパテ状となる。使用に際しては、粉成分の重量/液成分の重量（粉液重量比。以下、「 $P/L$ 比」と記す） $=1.8 \sim 2.3$ の比率で練和されることが好ましい。この範囲を外れて粉成分が多い場合には練和中に粉成分の全量を液成分と混ぜ合わせることができないおそれがあり、液成分が多い場合にはセメントの流動性が大きくなり成形ができないおそれがある。

【0013】このパテ状セメント材は、たとえば、2～10分間で硬化してしまい変形できなくなるので、それまでの間にこのパテ状セメント材を、たとえば、通常のやり方に従って患部に充填する。充填されたパテ状セメント材は、生体内または口腔内の環境下で、たとえば、3日間で完全に $\text{HAp}$ 、炭酸アパタイト（以下、 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ と記す）へ転化し、一部新生骨に置換され、生体組織と一体化する。

【0014】また、患部へパテ状セメント材を直接充填し成形体を得た後、取り出してオートクレーブ処理を行って硬化させ、再度この成形体を患部へ充填してもよい。オートクレーブ処理を行うことにより、 $\text{HAp}$ 、 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ の生成を促すことができ、さらに、炎症の原因となる未反応の酸を除去することができる。なお、オートクレーブ処理を行うと成形体の強度がやや低下するため、たとえば、海綿骨や軟組織や歯肉等の成形体の強度があまり必要とされない部位にこの充填方法を適用すればよい。

【0015】

【作用】この発明にかかる医科歯科用セメント材料は、生体内で転化して生体硬組織の主要成分である $\text{HAp}$ 、 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ を生成する。 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ は、酸またはゼラチンのカルボキシル基が反応し、 $\text{HAp}$ の水酸基またはリン酸基の一部を置換することによって生成する。ところで、 $\text{HAp}$ は、破骨細胞による貪食を受けないため、骨芽細胞による骨の生成が行われない。このため、生体組織と完全には置きかわらず、表面上で接着しているにすぎない。一方、 $\text{CO}_3\text{-Ap}$ は、破骨細胞により貪食されるため、骨芽細胞による骨の生成が行われる。この

ため、生体組織と完全に置きかわることができる。したがって、この発明にかかる医科歯科用セメント材料は、生体親和性に優れている。

【0016】また、この発明にかかる医科歯科用セメント材料は、ゼラチンを必須成分とするため、練和時の操作性が良く、硬化後の成形体は高強度である。

【0017】

【実施例】以下に、この発明の実施例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

〔測定方法〕

（1） 硬化時間

JIS-T-6602の歯科用リン酸亜鉛セメントの硬化時間測定方法に準じた。すなわち、硬化性材料を練和したもの（セメント泥）を直径10mm、高さ5mmのリングに満たし、練和開始から3分後に室温37℃、相対湿度95%以上の環境下で質量300gのピカー針（針の断面積1mm<sup>2</sup>）の圧痕がつかなくなるまでの時間を硬化時間とした。硬化時間は、3回の測定値の平均を15秒単位で丸めて表した。

（2） 破砕抗力

内径6mm、高さ12mmの円筒状ステンレス金型にセメント泥を充填し、両端を肉厚のガラス板で挟み、加圧した。練和開始3分後、加圧したまま温度37℃、相対湿度100%の恒温器中に移した。30分後、硬化物を金型から取り出し、37℃の蒸留水中に浸漬し、練和開始24時間後に蒸留水から取り出し、試験片とした。この試験片を島津オートグラフAG-2000Aを用いて破砕抗力を測定した。クロスヘッドスピードは1mm/分、測定は10個の試験片について行い、その総平均値の-15%以下の数値を除いた残りの数値の平均値を測定値とした。ただし、総平均値の-15%以下の数値が2個以上の時は、再試験を行った。

（3） 崩壊率

崩壊率試験は、次の各号の順序により行う。

【0018】（a）標準ちよう度のセメント0.5mlを2回計量し、ガラス板の上にとる。

（b）この2個の試験片に質量既知の適当な長さの耐酸性細線を挿入する。

（c）これを他のガラス板で軽く圧接してセメントの直径を約20mmとし、練和を開始したときから3分を経過したとき、温度37℃、相対湿度100%の恒温器中に移す。

【0019】（d）練和を開始したときから1時間を経過したとき、2個の試験片をガラス板から剥離し、直ちに質量既知の内容積約100mlの共せんガラスびんに入れて栓をし、秤量する。

（e）この質量とびん及び細線の合計質量との差を求め、試験片の質量ととする。

【0020】（f）これに50mlの蒸留水を入れ、2個の試験片を細線をもって水中に懸垂させ、軽くせんを

して温度37℃の恒温器中に24時間保つ。

(g) 試験片をびんから取り出し、その表面に結晶の析出が有るかどうかを調べる。

(h) ガラスびんを水浴上で加熱して蒸発させ、さらに温度150℃の恒温器中で、びんの質量変化が24時間につき0.5mg以下になるまで乾燥させる。

【0021】(i) 次にデシケータの中に入れて放冷した後、びんを秤量する。

(j) この値からもとのガラスびんの質量を引いて蒸発残留物の質量を求め、試験片のもとの質量に対する%を求め、これを崩壊率とする。

#### (4) 硬化体pH

コンパクト・ピーエイチ・メーター (COMPACT pH METER) (商品名「CARDY」、堀場製作所製) を用いて測定した。まず初めに、コンパクト・ピーエイチ・メーターのセンサーの上に吸水紙を載せ、蒸留水を2～3滴注いで紙を湿らせた。次に、湿らせた吸水紙の上に、硬化性材料を1分間練和したもの(セメント泥)を流し込み、練和開始から5分後、15分後、30分後、45分後、60分後、75分後、90分後にそれぞれ常温でセメント材料の練和物近傍で測定したpH値を、セメント泥pHとした。また、練和開始後24時間の成形体のpHを同様に測定して、成形体のpHとした。

#### (5) X線回析

粉末X線回析装置 (MXP3、マックスサイエンス社製) を用いて、同定した。

#### (6) 走査電顕

走査電子顕微鏡 (CS-2100A型、株式会社日立製作所製) で表面を観察した。

#### 【0022】—実施例—

粉成分として、粒子径32μm以下のリン酸4カルシウム ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) と、粒子径32μm以下のリン酸カルシウム2水和物 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を等モルずつ混合した。一方、液成分として、ゼラチン(牛骨由来)を0.5% (w/v) 含む40% (w/w) クエン酸水溶液を調製した。これらの粉成分と液成分を、P/L比=2.0で組み合わせてセメント材料を得た。

#### 【0023】—比較例—

液成分にゼラチンを含まないこと以外は、実施例と同様にしてセメント材料を得た。実施例、比較例のセメント材料について、上述の物性測定を行った。結果を表1、図1～7に示した。なお、以下でオートクレーブ処理は、121℃、2atm、25分を行った。

#### 【0024】

【表1】

	実施例1	比較例1
硬化時間	2分30秒	2分15秒
破砕抗力 オートクレーブ 処理前 (kgf/cm <sup>2</sup> ) オートクレーブ 処理後	491 200	579 239
崩壊率 (%)	1.51	1.40

#### 【0025】1. 硬化時間

表1にみるように、練和物は、実施例、比較例ともに、練和開始後約1分30秒よりパテ状を呈し、2～3分の間に硬化を完了した。

#### 2. 破砕抗力

表1にみるように、初期硬化後の成形体の破砕抗力は、実施例、比較例ともに、オートクレーブ処理を行ったものでは、処理前に比べて約1/2以下の強度に低下した値を示した。

#### 3. 崩壊率

表1にみるように、崩壊率は、ゼラチンを含む実施例が、比較例よりも若干高い値を示した。

#### 4. 硬化体pH

図1にみるように、実施例、比較例ともに、硬化反応直後は一時的に低いpH値を示すが、硬化に伴い経時的に中性付近に推移した。また、硬化24時間後の成形体のpHも、双方とも、未反応な酸の徐放に伴って経時的にpH6付近に推移した。

#### 5. X線回析

実施例、比較例について、初期硬化後の硬化体(a)、それら硬化体を水中に浸漬させたもの(b)、初期硬化後オートクレーブ処理した硬化体(c)の3種についてX線回析を行った。結果をそれぞれ図2～7に示した。各チャートの上に付した記号は上記(a)、(b)、(c)に対応する。

【0026】図8は、HAp、4CP、リン酸水素カルシウム二水和物(以下、DCPDと記す)、リン酸水素カルシウム(以下、DCPAと記す)、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )のX線回析結果である。図2～7より、実施例、比較例ともに、その結晶形態は、図8に示されるような、主に多種のリン酸カルシウムが混ざり合ったアモルファスな結晶形態であることが分かる。ところが、その主なピークは条件変化に伴い変わっていき、初期硬化反応のみでは未反応DCPDのピークが顕著であり、HApと $\text{CO}_3-\text{Ap}$ との混合物(以下アパタイトと略す)の生成はあまり進行していない。水中に浸漬させたものでは、DCPDからDCPAへの主要ピークの変化が確認されるが、依然として未反応な4CPのピーク

クが残存し、生成したアパタイトは低結晶なものである。一方、硬化体にオートクレーブ処理を行うと、ほぼ純粋な $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ に置換しており、オートクレーブ処理により $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ の生成が促進されたことが分かる。

【0027】これらの生成アパタイトは、初期硬化反応後より炭酸カルシウムのピークが多く確認されることより、近年、より生体骨に近いとされる $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ が生成されていると考えられる。生体骨近似な $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ は、化学活性のないセラミックタイプの $\text{HAp}$ とは異なり、化学活性が高く、生体骨との界面結合のみならず骨と置換し得るものであり、生体材料として非常に好ましい。 $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ の炭酸の供給源は、酸やゼラチンの有するカルボキシル基が置換したものであると考えられる。

【0028】また、オートクレーブ処理によって、過剰な酸が除去され、生体組織に与える為害作用は少なくなる。しかし、破砕抗力の結果にみられた様に、オートクレーブ処理で $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ が生成されることにより、それまで骨材効果を発揮していた未反応物質が無くなり、硬化体内部の強度が、主に生成した $\text{CO}_3 - \text{Ap}$ 結晶同士の絡み合いによって維持されることになるため、強度低下が起こる。この発明のセメント材料は、長期にわたって高い圧縮強度を必要とするものではないが、初期においてはある程度の強度維持が望ましいと考えられる。

【0029】—応用例1—  
この発明のセメント材料の組織親和性を検討するため、実施例のセメント材料をオートクレーブ処理したものをラットの皮下に埋入した。

(方法)SDラット7週齢雄の背面の体毛を除去し、エタノールヒビテンで洗浄後、同部位を切開、筋膜を剥離した。前述の成型体を剥離筋膜下に埋入、すみやかに縫合したのち、抗菌スプレーを用いて創面をコーティングした。所定期間後に屠殺し、採取した成型体をエタノールにて洗浄後試験に供した。

【0030】—比較応用例1—

比較例のセメント材料を用いた以外は、応用例1と同様に行った。応用例1、比較応用例1のセメント材料について、上述の物性測定を行った。結果を図9～11に示した。

#### 1. 破砕抗力

セメント材料をラット背部皮下へ埋入したものの経時的な破壊抗力を図9に示す。図9より、比較応用例はほぼ直線的に強度が低下していくのに対し、応用例では強度の低下は緩やかであり、2週以後は強度が150kgf/cm<sup>2</sup>以上で維持されていることが分かる。

#### 2. X線回析

セメント材料をラット背部皮下へ埋入したものの経時的な反応生成物を同定した結果を図10(応用例1)、図11(比較応用例1)に示す。図10、11より、応用

例1は比較応用例1に比べ、アパタイト結晶の成長が比較的遅れて開始されている。よって、強度低下を及ぼすアパタイト結晶の成長が比較的早い比較応用例では、強度低下が顕著であると考えられ、破砕抗力の結果と一致している。

#### 3. 走査電顕

X線回析に供した試料と同じものを走査型電子顕微鏡で観察したところ、応用例1については表面に繊維状の物質が確認されたが、比較応用例1には繊維状の物質は確認されなかった。この繊維状の物質はゼラチン繊維と思われる。すなわち、オートクレーブ処理を行っても一部のゼラチン繊維は残存することを示す。これらがオートクレーブ処理により丈夫な網目状繊維物を形成し、生体内での硬化体自体の崩壊を緩やかにして、アパタイト結晶の成長を遅延させ、初期における強度維持に効果をもたらしていると考えられる。

【0031】—応用例2—

ゼラチンをパイロジェンフリーゼラチン「ピスタプラズマ」(新田ゼラチン)に置きかえた他は実施例と同様のセメント材料を用いて、応用例1と同様に行った。これについて、破砕抗力、X線回析、走査電顕の結果を表2および図12に示す。図12にみるように、初期(～1週)においては、応用例1とほぼ同様の結果を示している。したがって、より生体親和性が高いパイロジェンフリーゼラチンを用いることが望ましい。応用例2についても、表面に繊維状の物質が確認された。

【0032】

【表2】

	0時間	3日間	1週間
最高値	290	228	217
平均値	243	205	196
標準偏差値	38	15	16
測定回数	9	10	10

【0033】

【発明の効果】この発明の医科歯科用セメント材料は、操作性に優れて修復部位の内面形状に適合しやすく、さらに、生体親和性が良く、生体組織と置きかわることができる。したがって、抜歯後の歯槽堤形成のための歯槽骨、顎骨への充填や、歯牙組織、骨組織への直接充填、接着材や固着材等への利用も可能である。また、ゼラチンとしてパイロジェンフリーゼラチンを用いれば、出血歯槽骨充填患部での止血効果もある。パイロジェンフリーゼラチンの含有量を多くすれば、膜状成形物も作製できるので、GTR(Guided Tissue Regeneration)法に用いる生体吸収性膜としての用途にも有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例のセメント泥、成形体のpHの経時的変動を示す。

【図2】実施例の硬化体のX線回析装置によるチャート(a)を示す。

【図3】実施例の硬化体のX線回析装置によるチャート(b)を示す。

【図4】実施例の硬化体のX線回析装置によるチャート(c)を示す。

【図5】比較例の硬化体のX線回析装置によるチャート(a)を示す。

【図6】比較例の硬化体のX線回析装置によるチャート(b)を示す。

【図7】比較例の硬化体のX線回析装置によるチャート(c)を示す。

【図8】HAP、4CP、DCPD、DCPA、 $\text{CaCO}_3$ のX線回析装置によるチャートを示す。

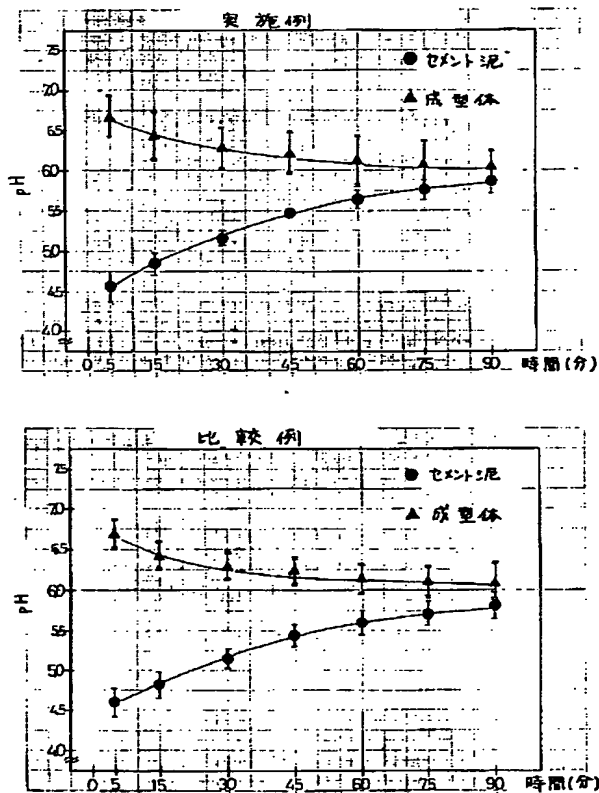
【図9】応用例1および比較応用例1の硬化体の破砕抗力の経時的変動を示す。

【図10】応用例1の硬化体のX線回析装置によるチャートを示す。

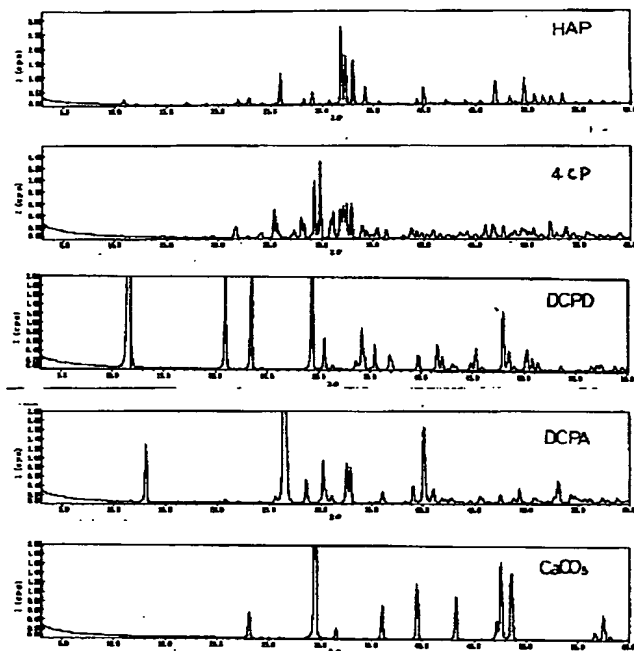
【図11】比較応用例1の硬化体のX線回析装置によるチャートを示す。

【図12】応用例2の硬化体のX線回析装置によるチャートを示す。

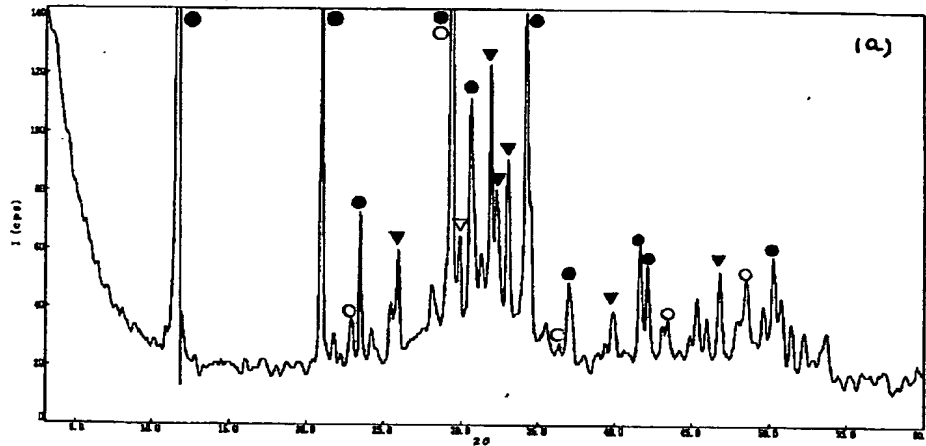
【図1】



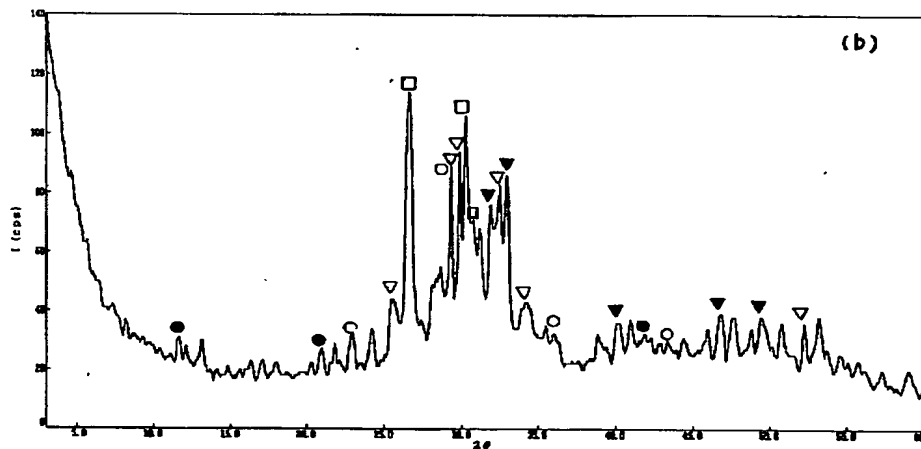
【図8】



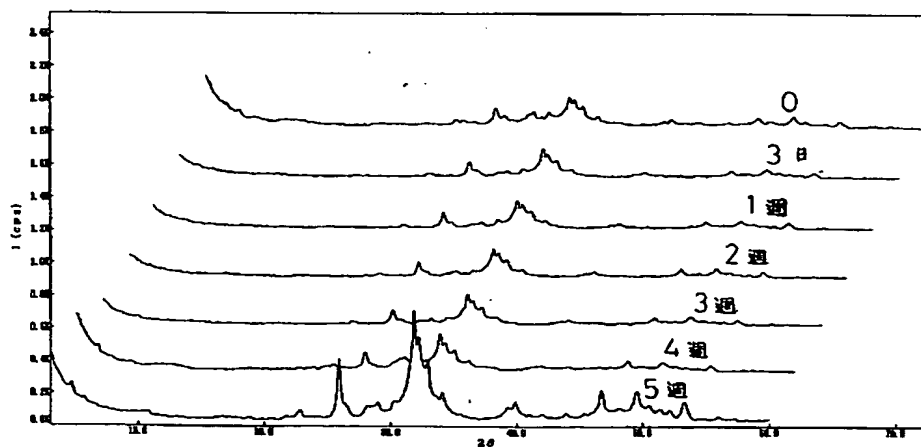
【図2】



【図3】

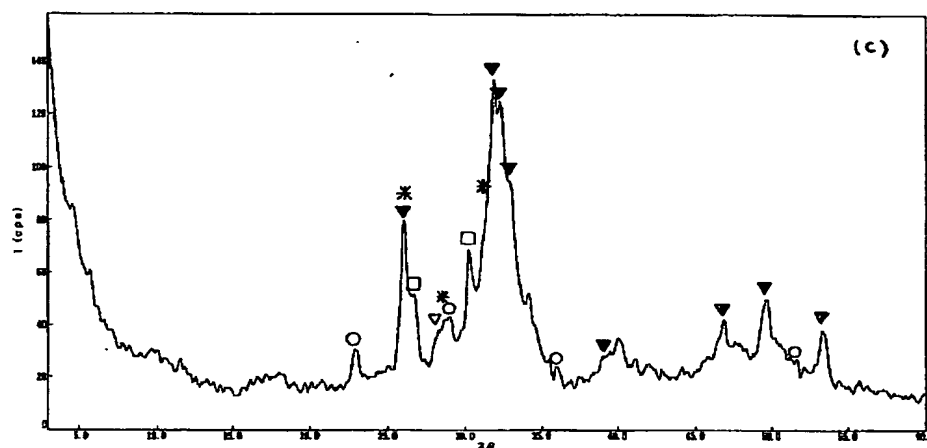


【図10】

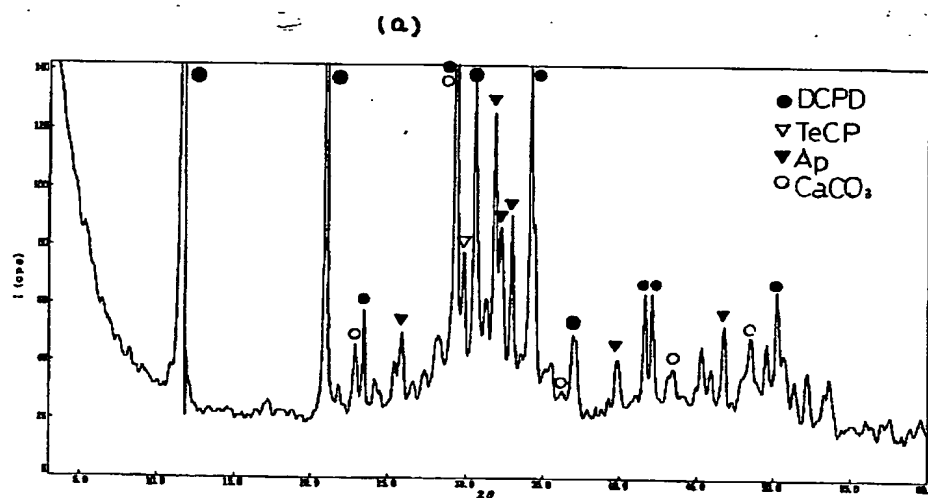




【図4】

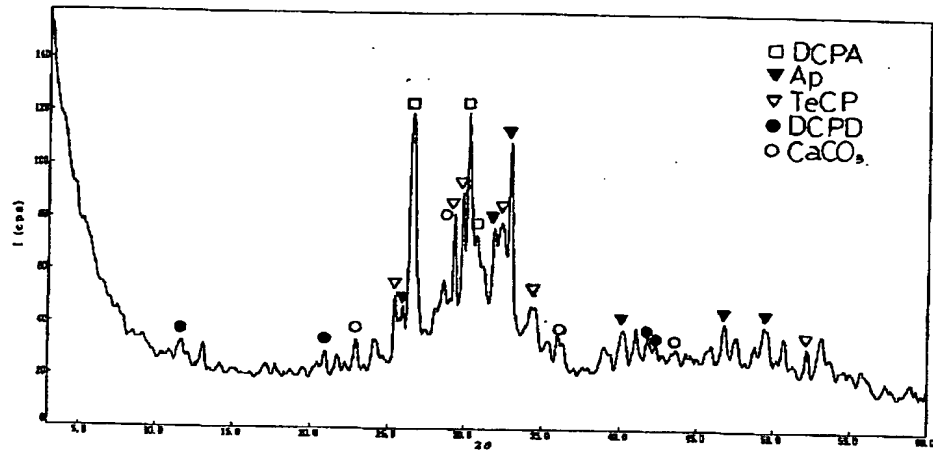


【図5】



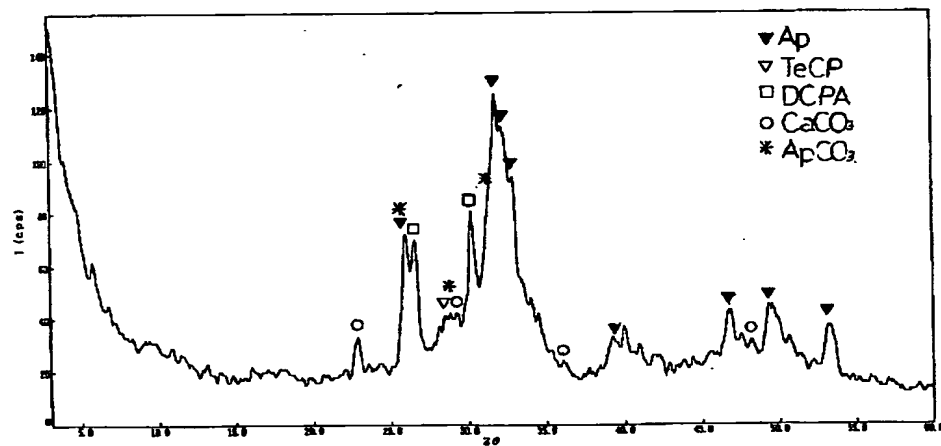
【図6】

(b)

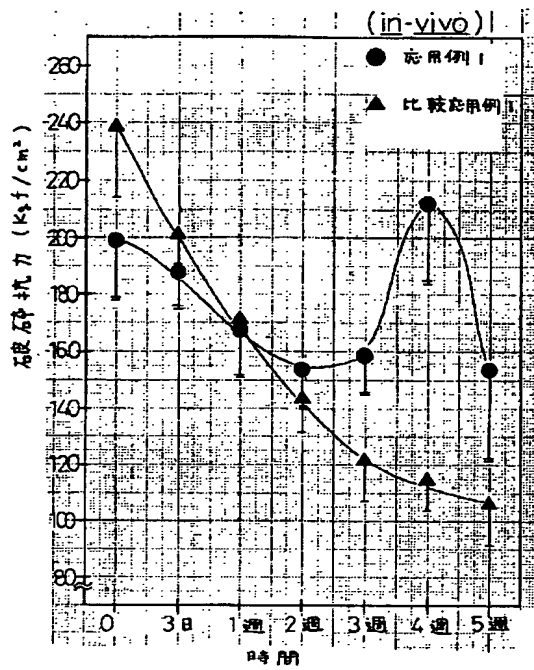


【図7】

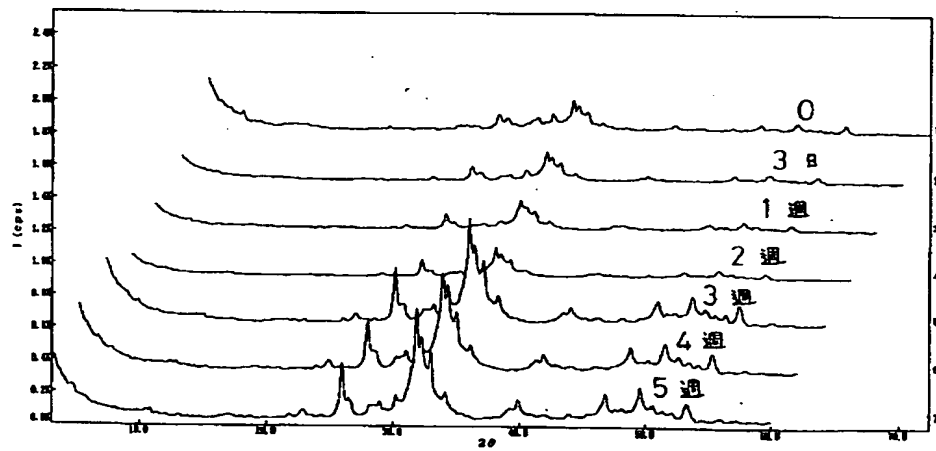
(c)



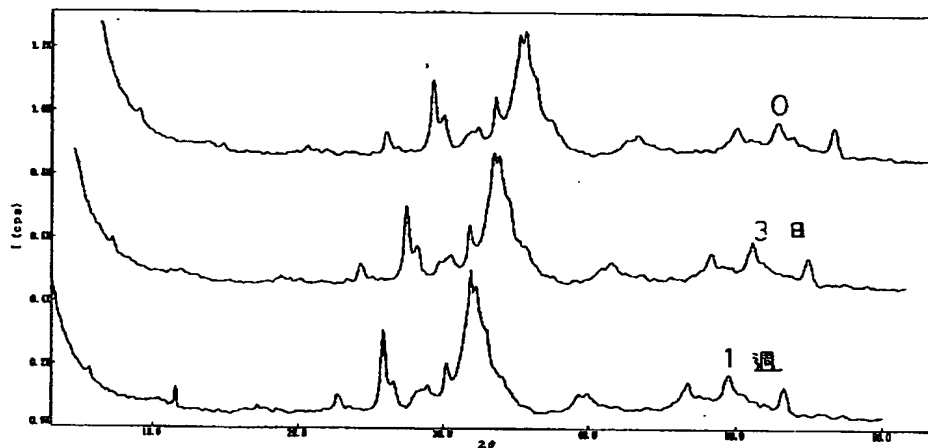
【図9】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 永富 功治  
大阪府八尾市二俣2丁目22番地 新田ゼラ  
チン株式会社大阪工場内  
(72)発明者 井上 宏  
大阪府堺市浜寺昭和町2-182-2

(72)発明者 江藤 隆徳  
大阪府吹田市千里山西5-19-2  
(72)発明者 畦崎 泰男  
大阪市旭区今市1-1-11